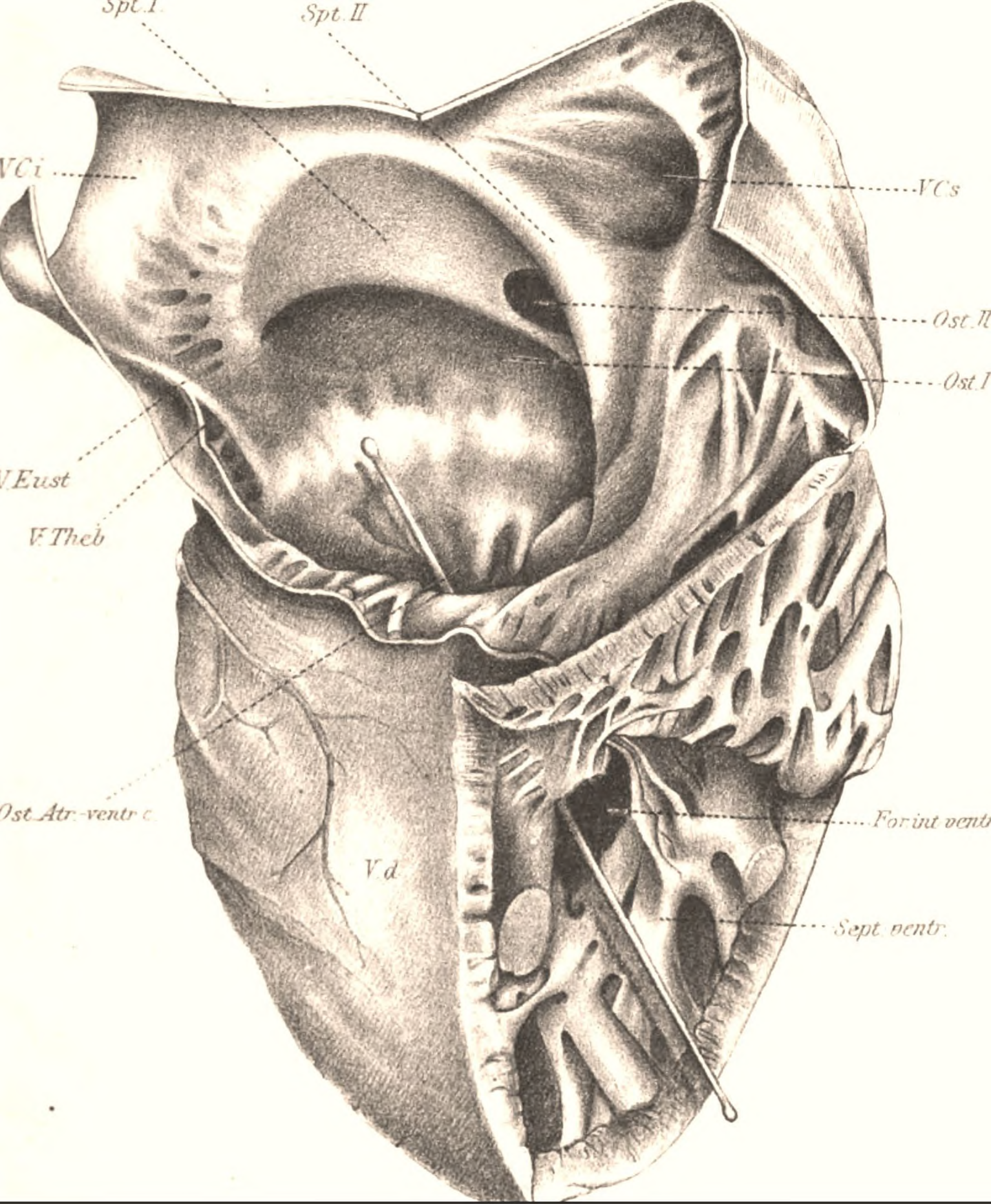


Zur kenntnis aromatischer ketone und [alpha]-oxysaüer ...

August Stocker, Ernst Schrömbgens, Friedrich von Meyenburg, Gustav Adolf Feodor Wilhelm Mie, ...

Über
hochmolekulare fett-aromatische
Ketone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

Ernst Schrömbgens

aus

Kaldenkirchen, Rheinpreussen.

Heidelberg.

Universitäts-Buchdruckerei von J. Hörning.

1891.

Seinem lieben Onkel

Herrn **Albert Schrömbgens**

in dankbarer Verehrung gewidmet.

Lange Zeit hindurch glaubte man, dass hochmolekulare organische Substanzen weit weniger zu Umsetzungen geneigt seien, wie ihre niederen Homologen. Für die Verbindungen der aliphatischen Reihe wurde dies während der letztverflossenen Jahre besonders durch die Arbeiten von Krafft widerlegt, welche das durch Chevreul erschlossene, dann durch Liebig und seine Schüler, sowie zuletzt vor etwa 30 Jahren durch Heintz bearbeitete Gebiet der höheren Fettkörper in einer den weitgehendsten Anforderungen entsprechenden Weise zugänglich machten. Das wesentliche experimentelle Hilfsmittel, welches zur Erreichung dieses Zieles führte, ist die Vacuumdestillation, die zwar schon längst bekannt, jedoch bis dahin niemals mit gleicher Consequenz für eine grössere Reihe von Arbeiten benutzt worden war. So war es auch gelungen, mehrere hochmolekulare „fettaromatische“ Ketone darzustellen, welche durch einzelne Eigenschaften von Anfang an die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt hatten.

Von den Herren V. Auger[1]) und C. Mayer[2]) wurden vor einiger Zeit mehrere derartige Ketone dargestellt, die nach der Friedel-Crafts'schen Reak-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 2986.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2265.

tion mit Leichtigkeit aus den Chloriden der höheren Fettsäuren und Benzol oder dessen Homologen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, gewonnen werden können. Als einfache Beispiele derartiger Substanzen seien hier das Hexylphenylketon $C_6H_5 . CO . C_6H_{13}$ Pentadecylparatolylketon $CH_3 . C_6H_4 . CO . C_{15} . H_{31}$ und das Pentadecylphenylketon $C_6H_5 . CO . C_{15} . H_{31}$ genannt. In der Absicht, diesem Gebiete eine etwas eingehendere Untersuchung zu widmen, habe ich zu den bereits vorhandenen höheren fettaromatischen Ketonen zunächst noch einige weitere als Ausgangsmaterial dargestellt.

Im Nachfolgenden mögen kurz die Bedingungen, unter denen man am besten zu solchen Ketonen gelangt, angegeben werden.

Höhere fettaromatische Ketone.

Hexyltolylketon.

$CH_3 . C_6 . H_4 CO . C_6H_{13}$.

Von den zur Bereitung der höheren Ketone schon benutzten Chloriden hat man für das Heptoylchlorid $C_6H_{13}COCl$ noch keine genügenden Angaben in Betreff seiner Darstellung und Eigenschaften. Zu seiner Bereitung wurden 200 gr reiner Heptylsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid (320 gr) allmählich zusammengegeben, indem man die Heptylsäure mit Hilfe eines Tropftrichters zu dem in einer Kältemischung befindlichen fünffach Chlorphosphor zufliessen liess. Nachdem die Reaktion beendigt war,

wurde die noch gelöste Salzsäure an der Luftpumpe zunächst bei gewöhnlicher Temperatur abgesaugt und dann bei vermindertem Druck das gebildete Phosphoroxychlorid, unter schwachem Erwärmen im Wasserbade, abdestillirt. Dasselbe kann unter 15 mm Druck zwischen 30 und 40° nahezu völlig entfernt werden. Hierauf steigt das Thermometer rasch und es geht bei demselben Druck bei 67—69° das Heptoylchlorid über, welches wiederholt rectificirt, unter 15 mm den constanten Siedpunkt 68° zeigt. Die Darstellung dieses Körpers, welche bei Arbeiten unter gewöhnlichem Druck bisher nur unvollkommen gelungen ist, bietet so nicht die geringsten Schwierigkeiten und vollzieht sich mit nahezu quantitativer Ausbeute. Das Heptoylchlorid bildet eine wasserhelle Flüssigkeit, von unangenehmen säurechloridartigem Geruche.

Je 40 gr Heptoylchlorid wurden mit 80 gr Toluol gemischt und hierauf unter Abkühlung in Eiswasser, etwa 20 gr Aluminiumchlorid im Verlaufe eines halben Tages nach und nach zugesetzt. Nachdem alles Aluminiumchlorid eingetragen war, wurde das Kühlwasser, das inzwischen Zimmertemperatur angenommen hatte, ganz allmählig bis auf 80° erwärmt und auf dieser Temperatur circa 24 Stunden gehalten. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Kolbens in verdünnte Salzsäure gegossen und das oben aufschwimmende Keton, welches durch beigemengtes Toluol flüssig blieb, abgehoben. Durch Erhitzen auf dem Sandbade mit eingetauchtem Thermometer wurde das Reaktionsprodukt von Toluol und Wasser befreit und dann im Vacuum destillirt. Nach der Beseitigung der noch vorhandenen Heptylsäure mit Hilfe von Kalilauge und nach zweimaliger Rektifikation war das Präparat völlig rein. Aus Alkohol umkrystallisirt,

bildete das Hexylphenylketon $C_6H_5 . CO . C_6H_{13}$ glänzende Schuppen von schwach süsslichem Geruch, deren Schmelzpunkt bei 41° lag und die unter 10 mm Druck bei 162° siedeten.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1515 gr Substanz gaben 0,4578 gr CO_2 und 0,1378 gr H_2O entsprechend

	C	H
gefunden	82,4 %	10,1 %
berechnet für $C_{14}H_{20}O$	82,3 %	9,8 %.

Undecylphenylketon.

$C_6H_5 . CO . C_{11}H_{23}$.

Ausgangssubstanz für dieses Keton ist die Laurinsäure. Dieselbe wurde nach dem Verfahren von Krafft dargestellt und durch Zusammenbringen und gelindes Erwärmen gleicher Moleküle Laurinsäure und Phosphorpentachlorid in Laurylchlorid $C_{11}H_{23} . CO\,Cl$ übergeführt. Das Laurylchlorid bleibt nach dem Verjagen von Phosphoroxychlorid im stark luftverdünnten Raume genügend rein und in quantitativer Menge zurück. Von wenigfärbenden Beimengungen kann es durch eine Destillation im Vacuum leicht befreit werden. Das Undecylphenylketon wurde aus 50 gr Laurylchlorid, 100 gr Benzol und 50 gr Aluminiumchlorid in ganz derselben Weise wie die übrigen höheren Ketone erhalten. Der Schmelzpunkt des mehrmals aus Weingeist umkrystallisirten Produktes lag bei 45° und der Siedepunkt unter 10 mm Druck bei 203°.

Die Analyse führte zu den nachstehenden Werten:

0,1731 gr Substanz gaben 0,5293 gr CO_2 und 0,1715 gr H_2O entsprechend

	C	H
gefunden	83,3 %	11,0 %
berechnet für $C_{18}H_{28}O$	83,0 %	10,7 %

Undecyltolylketon.

$CH_3 . C_6H_4 . CO . C_{11}H_{23}$.

Nach dem soeben für die Darstellung des Undecylphenylketons Gesagten ist für die Gewinnung dieses Körpers kaum etwas Neues beizufügen. Die Reaktion verläuft genau mit derselben Leichtigkeit und wird wiederum bei tiefer Temperatur eingeleitet und durch anhaltendes mässiges Erwärmen, zuletzt bis zum gelinden Sieden des Wasserbades, zum Abschluss gebracht. Der Schmelzpunkt des durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten Ketons lag bei 46°, der Siedepunkt unter 10 mm Druck bei 218°. Das Keton zeigte die Eigenschaft, beim Zerbrechen grösserer, nach dem Schmelzen wieder erstarrter Stücke zu leuchten, was schon beim Pentadecyltolylketon seiner Zeit bemerkt und ausführlich beschrieben wurde.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2065 gr Substanz gaben 0,6300 gr CO_2 und 0,2108 gr H_2O entsprechend

	C	H
gefunden	84,2 %	11,3 %
berechnet für $C_{19}H_{30}O$	83,2 %	10,9 %

In der nachstehenden Tabelle sind die einfacher zusammengesetzten fettaromatischen Ketone übersichtlich zusammengestellt. Den Toluolderivaten kommt durchweg die Parastellung zu, da sie bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure leicht und glatt in Paratoluylsäure übergehen.

		Schmelzpunkt	Siedepunkt bei vermind. Druck.
1	$C_6H_{13}.CO.C_6H_5$ Hexylphenylketon	17°	142° C. 10 mm
2	$C_6H_{13}.CO.C_6H_7.CH_3$ Hexylparatolylketon	41°	162° C. 10 mm
3	$C_{11}H_{23}.CO.C_6H_5$ Undecylphenylketon	45°	203° C. 10 mm
4	$C_{11}H_{23}.CO.C_6H_4CH_3$ Undecylparatolylketon	46°	218° C. 10 mm
5	$C_{15}H_{31}.CO.C_6H_5$ Pentadecylphenylketon	59°	251° C. 15 mm
6	$C_{15}H_{31}.CO.C_6H_4.CH_3$ Pentadecylparatolylketon	60°	262° C. 15 mm

Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid auf höhere fettaromatische Ketone.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pentadecylparatolylketon.

Nach den Angaben von Krafft und Schmidlin ist unter den höheren Fettsäuren die Palmitinsäure aus japanesischem Wachs wohl die am bequemsten und in jeder beliebigen Menge zugängliche. Von deren leicht zu beschaffenden Derivaten stand mir zu Beginn meiner Arbeit ein reichliches Quantum Pentadecylparatolylketon zu Gebote. In der Voraussetzung, dass Letzteres mit Phosphorpentachlorid nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_3\,C_6\,H_4 \\ C_{15}\,H_{31} \end{matrix} \!\!>\! CO + P\,Cl_5 = \begin{matrix} CH_3\,C_6\,H_4 \\ C_{15}\,H_{31} \end{matrix} \!\!>\! Cl_2 + P\,O\,Cl_3$$

reagiren würde, brachte ich 30 g fein pulverisirten Ketons mit der nach obiger Formel berechneten Menge fünffach Chlorphosphor (18,9 g) in einem Kolben mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr zusammen. Es war in der Kälte keinerlei Reaktion zu bemerken. Nach andauerndem Schütteln nahm die ganze Masse eine breiige Konsistenz an und eine geringe Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure war bemerklich, ohne dass jedoch Temperaturerhöhung eintrat. Das Gemenge wurde nunmehr im Wasserbade 5—6 Stunden auf 40—45° erwärmt, wobei Ströme von Salzsäure entwichen und das Ganze sich vollkommen verflüssigte. Beim Erkalten schied sich ein Krystallbrei ab. Eine Probe wurde in Wasser gegeben, ausgepresst und zeigte aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt

62°. Die Ausscheidung bestand demnach wohl aus unverändertem Keton. Deshalb wurden zu dem Inhalt des Kolbens nochmals 5 g Phosphorpentachlorid zugesetzt, die Erwärmung bis auf 60° gesteigert und noch einige Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Das Ganze, welches jetzt nach dem Erkalten flüssig blieb, wurde in Eiswasser gegossen, wo sich ein halbfestes Produkt abschied. Dieses wurde schliesslich in Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum destillirt. Der Siedepunkt lag nach wiederholter Rektifikation bei 253° unter 15 mm Druck. Das Destillat war eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrte und einen Schmelzpunkt von 22° zeigte. Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1784 g Substanz lieferten 0,0775 Ag Cl entsprechend 10,7 % Cl, während nach der Formel 18,4 % zu erwarten waren. Die Annahme lag am nächsten, dass man es hier mit einem Gemenge von Dichlorid und unverändertem Keton zu thun hatte. Dagegen sprach jedoch der Umstand, dass der Körper trotz mehrfacher Rektifikation denselben konstanten Siedepunkt zeigte. Wie nun vorher angegeben wurde, waren bei der Darstellung Ströme von Chlorwasserstoffsäure entwichen. Dieser Umstand liesse sich dadurch erklären, dass zwar bei der Reaktion das Dichlorid entstanden war, welches dann, wie in analogen Fällen schon oft beobachtet wurde, ein Molekül Salzsäure abgespalten und einen Körper von folgender Zusammensetzung geliefert hatte:

$$CH_3 \cdot C_6 H_4 \cdot CCl = CH \cdot C_{14} H_{29},$$

welcher einen Chlorgehalt von 10,05 % aufweist, was mit dem gefundenen Werte 10,7 % hinlänglich über-

einstimmt. Diese Annahme bestätigte sich vollkommen durch eine Elementaranalyse:

0,1897 gr Substanz gaben 0,5538 gr CO_2 und 9,1854 gr H_2O entsprechend

	C	H
gefunden	79,5 %	10,8 %
berechnet für $C_{23}H_{37}Cl$	79,3 %	10,6 %

Die Addition aller Werte ergiebt 100,4 %, was einen Gehalt an Sauerstoff ausschliesst. Diesen Thatsachen zufolge ist also die erhaltene Verbindung nichts anderes als ein p-Tolyl-monochlorhexadecylen $CH_3 . C_6H_4 . CCl = CH - (CH_2)_{13} - CH_3$.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf p-Tolylmonochlorhexadecylen.

5 gr Chlorid wurden mit der berechneten Menge alkoholischen Kali und einem kleinen Überschuss (ca. 20 %) desselben in einem Einschmelzrohr während etwa 10 Stunden auf 150° erhitzt. Nach Öffnen des Rohres wurde das Reaktionsprodukt mittelst Wasser in einen Scheidetrichter gebracht, ausgeäthert und durch mehrmaliges Schütteln mit frischem Wasser der Alkohol ausgewaschen. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und im Vacuum destillirt. Die Hauptmenge ging nach einem unbedeutenden Verlauf, der beseitigt wurde, bei 245—248° unter 12 mm Druck über. Nach wiederholter Rektifikation wurde der Siedepunkt bei 246° unter 12 mm Druck konstant erhalten. Das Destillat blieb flüssig und erstarrte erst in einer Kältemischung.

Eine Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0,1945 g Substanz gaben 0,5986 g CO_2 0,2079 g H_2O
entsprechend C H
83,9 % 11,8 %

Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das p-Tolyl-monochlorhexadecylen sind für den Verlauf der Reaktion drei Fälle besonders denkbar.

1) Es kann noch ein Molekül Chlorwasserstoff abgespalten werden. Dann würde ein acetylenartiger Körper von der Zusammensetzung:

$CH_3 . C_6 H_4 . C \equiv C . C_{14} H_{29}$ entstehen.

2) Es kann wieder eine Rückbildung von Pentadecylparatolylketon eintreten.

3) Es kann das Chlor durch Hydroxyl ersetzt werden und so ein ungesättigter einwertiger tertiärer Alkokol entstehen.

Fassen wir nun alle drei Möglichkeiten in's Auge, so fällt durch das Resultat der Analyse, welche einen Sauerstoffgehalt voraussetzt 1) sofort ausser Betracht. Nach Reaction 2 und 3 entstehen isomere Verbindungen, welche die gleiche Zusammensetzung haben:

$$C_{15} . H_{31} . CO . C_6 H_4 . CH_3$$
$$C_{14} H_{29} . CH = C . (OH) . C_6 H_4 . CH_3$$

entsprechend 83,6 % C und 11,5 % H.

Es sind dies Daten, welche vollkommen mit der vorher angeführten Analyse übereinstimmen. Eine mit allen Vorsichtsmassregeln ausgeführte Chlorbestimmung ergab das völlige Fehlen dieses Elementes. Somit kommt die analytische Differenz von 4,2 % auf Rechnung von Sauerstoff. Sowohl Siedepunkt wie Schmelzpunkt des entstandenen Produktes setzen die Rückbildung von Keton, d. h. einen Verlauf nach Re-

aktion 2) ausser Betracht und somit können wir die Bildung eines ungesättigten Alkohols von der Formel

$$CH_3 . C_6H_4 . C(OH) = CH . C_{14}H_{29}$$

als wahrscheinlich annehmen.

Jedenfalls ergiebt sich aus den vorstehenden Versuchen, dass die Einwirkung von PCl_5 auf höhere fettaromatische Ketone in ganz normaler Weise verläuft. Es erfolgt, wie zu erwarten stand, Ersatz des Sauerstoffs durch Chlor; jedoch entsteht das Dichlorid nur intermediär und geht durch Chlorwasserstoffabspaltung sofort in ein Monochlorid mit doppelter Bindung über. Von grösserem Interesse jedoch können die nachfolgenden Versuche erscheinen, welche sich mit der Einwirkung von fünffach Bromphosphor auf genannte Ketone befassen und eine Abweichung vom gewöhnlichen Reaktionsverlaufe zeigen.

Einwirkung von Phosphorpentabromid auf hochmolekulare Ketone.

Einige Versuche, die in Betreff der Einwirkung von fünffach Bromphosphor auf Pentadecylparatolylketon angestellt wurden, führten nicht zu einem glatten, leicht interpretirbaren Ergebnis. Deshalb zog ich vor, um auch grössere Unterschiede in der Analyse zu haben, die Einwirkung von PBr_5 auf Hexylphenylketon etwas näher zu verfolgen.

In einem Kolben, der mit doppelt durchbohrtem Kork versehen war, in dessen einer Durchbohrung ein kleiner Scheidetrichter sich befand, während die andere mit einer gebogenen Glasröhre versehen war, wurden zu 10 gr Keton 20 % mehr als die nach dem

Ansatz $C_6H_5 . CO . C_6H_{13} + PBr_5$ berechnete Menge Phosphorpentabromid gegeben und um eine Zersetzung des letzteren durch Feuchtigkeit zu verhindern, der Zutritt feuchter Luft durch Vorlegen eines Chlorcaliumrohres ausgeschlossen. Dann wurden 10 gr flüssiges Keton in den Scheidetrichter eingefüllt, der ganze Apparat in ein Kühlgefäss mit Eiswasser gesetzt und nach Abkühlung auf 0° das Keton allmählich zu dem Bromphosphor zugefügt. Es entstand eine lebhafte Reaktion und unter fast fortwährender Abspaltung von Bromwasserstoffsäure löste sich das Phosphorpentabromid auf. Nachdem alles eingetragen war und das Kühlwasser Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde langsam auf 50—60° erwärmt und das Wasserbad einige Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Es entwichen Ströme von Bromwasserstoffsäure. Der Inhalt des Kolbens wurde nach beendigter Reaktion und nach Erkalten in Eiswasser gegossen, wo sich sofort ein dickes, braun gefärbtes Öl am Boden abschied, welches einige Male mit Wasser gewaschen und von noch anhaftenden Säuren mit verdünnter Sodalösung befreit wurde. Das Öl wurde nun in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen der Destillation bei stark vermindertem Druck unterworfen. Zuerst gingen neben Bromwasserstoffsäure, deren Entweichen durch vorgelegte Silbernitratlösung nachgewiesen wurde, Spuren bei 120 bis 155° unter 10 mm Druck über und die Flüssigkeit bräunte sich stark. Dann destillirte die Hauptmenge bei 167—169° und konnte nach wiederholter Rectifikation als eine unter 10 mm Druck bei 169° konstant siedende farblose Flüssigkeit erhalten werden. Der wenig bedeutende Rückstand war eine dunkle harzige Masse. Eine Brombestimmung führte zu folgendem

nicht erwarteten Werte, der weiter unten erwähnt werden wird.

0,2892 gr Substanz gaben 0,2050 gr AgBr. entsprechend 30,1 % Br.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das erhaltene Bromid.

Schon durch einen Vorversuch konnte ich mich von der leichten Einwirkung alkoholischen Kali's auf das Bromid überzeugen, indem sich nämlich beim Zusammengeben sofort grosse Mengen von Bromkalium ausschieden.

Zur vollkommenen Umsetzung wurden 5 gr Bromid in der dreifachen Menge Alkohol verdünnt und mit $1^1/_2$ Molekül Kalihydrat, welches im sechsfachen Gewichte Alkohol gelöst war, in der Kälte zusammengebracht. Das Ganze wurde unter Rückfluss während einer halben Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das gleich Anfangs ausgeschiedene Bromkalium, dessen Menge während des Erhitzens nicht mehr wesentlich zugenommen zu haben schien, wurde abfiltrirt und das Filtrat bis zur Hälfte eingeengt. Als darauf die zurückbleibende Lösung in Wasser gegeben wurde, schied sich ein gelbliches Öl ab, welches oben aufschwamm. Dieses wurde nun in Äther aufgenommen und nach Entfernen des Alkohols durch Auswaschen mit Wasser das getrocknete Produkt im Vacuum destillirt. Nach wiederholtem Rektificiren erhielt ich die Hauptmenge des Öles als eine bei 152° unter 10 mm siedende schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die spezifisch leichter war wie Wasser. Sowohl Bro-

mirung wie Behandlung des Bromids mit Kali wurden häufiger wiederholt und lieferten stets dieselben Resultate.

Wie schon vorher bemerkt, ergab das Bromid aus Hexylphenylketon und Phosphorpentabromid bei einer Brombestimmung einen Gehalt von 31,1 % Br.

Eine Elementaranalyse ergab aus:

0,3639 gr Substanz = 0,7777 gr CO_2 und 0,2118 gr H_2O entsprechend

	C	H
	58,2 %	6,4 %

Fassen wir nun die bei der Bromirung möglichen Fälle zusammen, so konnte zunächst entweder ein Dibromid von der Formel

$$C_6H_5 . CBr_2 . (CH_2)_5 . CH_3$$

oder ein Monobromid von der Formel

$$C_6H_5 . CBr = CH . (CH_2)_4 . CH_3,$$

letzteres durch Bromwasserstoffabspaltung, analog der Bildung von p-Tolylmonochlorhexadecylen entstanden sein. Aber weder die Brombestimmung noch die Verbrennung führen zu einer dieser beiden Formeln.

Abgesehen davon, dass die Werte nicht mit den theoretischen Werten zu identifiziren sind, führen die obigen Analysen zu einem Sauerstoffgehalt, welcher beiden Körpern fehlt. Es war nun der Fall denkbar, dass in der That Dibromid entstanden war, welches bei Behandlung mit Wasser ein Bromhydrin von folgender Zusammensetzung:

$$C_6H_5 . C\left\langle\begin{matrix} Br \\ (OH) \end{matrix}\right. - (CH_2)_5 . CH_3$$

hätte liefern können.

Für diese Thatsache stimmen die Analysen.

	C	H
gefunden	58,2 %	6,5 %
berechnet für	57,7 %	7,0 %.

Dieser Körper müsste jedoch bei Behandlung mit alkoholischem Kali Keton zurückbilden, was nicht zu erhalten war. Es war nun zu untersuchen, in welcher Art der vorhandene Sauerstoff gebunden war. Zu diesem Zwecke wurde das Bromid nach den gewöhnlichen Methoden mit Hydroxylaminchlorhydrat behandelt und auch ein Oxim erhalten, das einen hohen Schmelzpunkt (191 °) zeigte. Die Menge desselben reichte jedoch für unsere Untersuchungen nicht aus. Der Bildung von Oxim zufolge müsste nun der Sauerstoff in Form von Carbonyl vorhanden sein. Dieses Verhalten führte zu dem Gedanken, dass das Phosphorpentabromid nicht als solches auf den Ketonsauerstoff gewirkt hatte, sondern dass dasselbe durch die bekanntlich schon bei niedriger Temperatur erfolgende Dissociation in Phosphortribromid und freies Brom, die Wirkung von letzterem gezeigt hatte. Das freie Brom konnte nur substituirend wirken, wodurch ein Körper von folgender Zusammensetzung:

$$C_6H_5 . CO . CHBr(CH_2)_4 . CH_3$$

entstanden war. Wie frühere Versuche bei Acetophenonbromid gezeigt haben, tritt auch hier Brom nicht in den Benzolkern, es bildet sich vielmehr bei dessen Bromirung $C_6H_5 . CO . CH_2Br$.

Für den Körper:

$$C_6H_5 . CO . CHBr(CH_2)_4 . CH_3$$

berechnen sich:

	C	H	Br
	57,9 %	6,3 %	29,7 %
gefunden	58,2 %	6,4 %	30,1 %.

Zum endgiltigen Beweise obiger Annahme wurde das Verhalten freien Broms auf das Keton untersucht. Das Keton wurde mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und unter Abkühlung zwei Moleküle Brom langsam hinzugefügt.

Bei der eintretenden Reaktion entwichen grosse Mengen Bromwasserstoffsäure. Nach Schluss der Reaktion wurde der Schwefelkohlenstoff entfernt und das Einwirkungsprodukt im Vacuum destillirt. Das erhaltene Bromid zeigte nach mehrmaliger Rektifikation den konstanten Siedepunkt 169° bei 10 mm Druck. Diese Thatsache lässt eine vollkommene Übereinstimmung dieses Produktes mit dem durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Hexylphenylketon erhaltenen Bromide ausser Zweifel.

Eine ausgeführte Brombestimmung ergab eindeutig den Eintritt eines Atoms Brom in das Hexylphenylketon, indem ein Gehalt von 30,8 % Br gefunden wurde.

Nachdem nun die Natur der erhaltenen Bromverbindung erkannt worden war, blieb für den bei Behandlung des Bromides mit alkoholischem Kali entstandenen Körper nur die Möglichkeit des Austausches von Brom gegen Hydroxyl unter Bildung eines Ketonalkohols.

$$CH_3 . C_6H_4 . CO . CH Br . (CH_2)_4 CH_3 + KOH =$$
$$CH_3 . C_6H_4 . CO . CH(OH) . (CH_2)_4 . CH_3 + K Br.$$

Damit stimmen die analytischen Resultate vollkommen überein.

0,1740 gr Substanz gaben 0,4863 g CO_2 und 0,1429 gr H_2O entsprechend

	C	H
gefunden	76,2 %	9,0 %
berechnet für $C_{13}H_{18}O_2$	75,7 %	8,7 %.

Darstellung von Oximen und Aminen aus den hochmolekularen fettaromatischen Ketonen.

Neben den Halogenverbindungen des Phosphors ist zufolge den Entdeckungen von V. Meyer und seinen Schülern das Hydroxylamin eines der wichtigsten Reagentien für die Untersuchung und Bearbeitung von Ketonen geworden. Der folgende Teil der Arbeit beschäftigt sich daher mit der Darstellung und der Prüfung von Ketoximen der im ersten Abschnitte beschriebenen hochmolekularen Ketone und mit den durch Reduktion dieser Oxime erhaltenen primären Aminen.

1. **Pentadecylparatolylketoxim.**

$$\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 \\ C_{15}H_{31} \end{matrix} \Big\rangle C = NOH.$$

10 gr Keton wurden in 5 gr Alkohol gelöst und mit 2,1 gr Hydroxylaminchlorhydrat sowie der berechneten Menge (1,5 gr) reinen kohlensauren Natrons versetzt. Die Mischung wurde dann unter Rückfluss während drei Tagen zu gelindem Sieden erhitzt.

Nach dem Erkalten schied sich ein Krystallbrei ab. Derselbe wurde abfiltrirt, von anorganischen Bestandteilen durch mehrmaliges Waschen mit Wasser befreit und getrocknet. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Produktes lag bei 60°. Da nun letzterer sehr nahe dem Schmelzpunkte des angewandten Ketons war, so überzeugte ich mich durch eine qualitative Stickstoffprobe in dem neugebildeten Körper von einer Oximbildung. Der Versuch zeigte einen reichlichen Stickstoffgehalt an. Zur vollkommenen Reinigung der Substanz wurde dieselbe nun in heissem Alkohol gelöst und dann durch Zusatz von wenig Wasser auskrystallisirt. Die quantitative Analyse dieses in glänzenden Blättchen anschiessenden, bei 60° schmelzenden Präparates ergab, dass in der That das gesuchte Oxim vorlag.

0,2350 gr Substanz gaben 9,1 ccm feuchten Stickstoff, abgelesen bei 746 mm Luftdruck und 21° entsprechend 4,3 % N

berechnet für $C_{23}H_{39}NO$ 4,1 % N

Pentadecylparatolylmethylamin.

$$\begin{matrix} CH_3\,C_6\,H_4 \\ C_{15}\,H_{31} \end{matrix} \!\!>\! CH\,.\,NH_2.$$

15 gr Pentadecylparatolylketoxim wurden in 60 gr Alkohol gelöst und die Lösung mit etwas Eisessig versetzt. Darauf wurde ein grosser Überschuss (200 gr) $2^1/_2$ % Natriumamalgam allmählich in die Lösung eingetragen, welche durch zeitweisen Zusatz von Eisessig immer schwach sauer gehalten wurde. Während

dessen wurde im Wasserbade schwach erwärmt und zuletzt die Temperatur auf 50—60° gesteigert. Nach Beendigung der Reaktion und nach Erkalten wurde verdünnte Salzsäure zugefügt und Essigsäure sowie Alkohol abgedampft. Beim Erkalten schied sich dann ein bald krystallinisch erstarrendes Öl ab, das oben aufschwamm. Die Krystallmasse, welche wesentlich aus Pentadecylparatolylmethylaminchlorhydrat bestand, wurde von der Flüssigkeit getrennt und zur Reinigung mit Wasser, in welchem dieselbe unlöslich ist, unter Zerreiben gewaschen. Nach dem Filtriren und Trocknen wurde der Körper wiederholt aus Äther umkrystallisirt und hierdurch völlig rein erhalten. Der Schmelzpunkt wurde bei 149° gefunden. Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1538 gr Substanz gaben 0,0587 gr AgCl entsprechend 9,4 % Cl
berechnet für $C_{23}H_{42}NCl$ 9,6 % Cl.

Zur völligen Charakterisirung des erhaltenen Körpers wurde das Platindoppelsalz $(C_{23}H_{42}NCl)_2PtCl_4$ dargestellt und zu dem Zwecke 1 gr salzsauren Amins in Alkohol gelöst, mit einem Überschuss von alkoholischem Platinchlorid versetzt. Nach Zusatz von Wasser schied sich ein orangegelber krystallinischer Niederschlag ab, welcher mit verdünntem Weingeist auf dem Filter gewaschen, ausgepresst und im Vacuum getrocknet wurde. Eine Platinbestimmung gab aus:

0,1863 gr Substanz 0,0340 gr Pt entsprechend 18,2 % Pt
berechnet für $(C_{23}H_{42}NCl)_2PtCl_4$ 18,2 % Pt.

Zur Darstellung der freien Base

$$CH_3 . C_6H_4 . CH . NH_2 . C_{15}H_{31}$$

wurden 3 gr des salzsauren Salzes mit einem kleinen Überschuss konzentrirter Kalilauge (1 : 2) eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbade unter beständigem Umrühren erhitzt, bis alles flüssig war.

Nach dem Erkalten schied sich oben eine feste Masse ab, die abgenommen und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen wurde, was am besten durch mehrmaliges Umschmelzen über Wasser erreicht wird. Aus Äther umkrystallisirt, zeigte die Base einen Siedepunkt von 258° bei 15 mm Druck und schmolz nach der Destillation bei 41°. Nach mehrtägigem Liegen an der Luft stieg der Schmelzpunkt, wahrscheinlich durch Kohlensäureaufnahme auf etwa 75°. Eine Stickstoffbestimmung wurde im frisch destillirten Präparat ausgeführt und ergab aus:

0,1485 gr Substanz 5,6 ccm feuchten Stickstoff, gemessen bei 21,5° und 757 mm Druck entsprechend

	4,2 % N
berechnet für $C_{23}H_{41}N$	4,2 % N.

Bei einer Verbrennung erhielt ich aus:

0,1626 gr Substanz 0,4965 CO_2 und 0,1825 H_2O entsprechend

	C	H
	83,2 %	12,4 %
berechnet für $C_{23}H_{41}N$	83,3 %	12,3 %.

2. Undecylparatolylketoxim.

$$\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 \\ C_{11}H_{23} \end{matrix} \Big\rangle C = N . OH.$$

Angewandt wurden 10 gr Undecylparatolylketon gelöst in 50 gr Alkohol und diesmal ein Überschuss von 20 % Hydroxylaminchlorhydrat und Soda, also 3 gr $NH_3 . OHCl$ und 2,2 gr Na_2CO_3 zugesetzt, um eine reichlichere Ausbeute zu erlangen. Das Ganze, welches bei gleicher Temperatur, wie das vorhergehende Oxim im Wasserbade während 72 Stunden erhitzt wurde, erstarrte nach dem Erkalten nicht. Nachdem es in Wasser von 0° gegossen wurde, schied sich nach einiger Zeit ein krystallinisches Produkt ab. Dasselbe konnte leicht von dem Wasser abgenommen werden und wurde nach dem Auspressen aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Aus letzterem schied sich der Körper in schönen Nädelchen ab und zeigte den Schmelzpunkt 45°. Das Undecylparatolylketon schmilzt bei 46°. Wie aus dem oben bereits beschriebenen Falle ersichtlich, lassen sich also diese beiden Ketone und Oxime durch ihre Schmelztemperatur kaum unterscheiden. Eine Stickstoffbestimmung ergab aus: 0,1595 gr Substanz 7,5 ccm feuchten Stickstoff, abgelesen bei 22° und 755 mm Luftdruck entsprechend 5,2 % N

berechnet für $C_{19}H_{31}NO$ 4.9 % N.

Die Ausbeute bei den Oximen war nahezu quantitativ.

Undecylparatolylmethylamin.

$$\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 \\ C_{11}H_{23} \end{matrix} \Big\rangle CH . NH_2$$

Zur Darstellung wurden 5 gr Undecylparatolylketoxim in 21 gr Alkohol gelöst und ein Überschuss

von $2^1/_2\,^0/_0$ Natriumamalgam (170 gr) allmählich zugesetzt. Die Lösung wurde durch Eisessig immer schwach sauer gehalten und im Wasserbade auf 50 bis 60° erwärmt. Nach vollständiger Reduktion wurde von dem ausgeschiedenen Quecksilber abdecantirt und nach Zusatz von verdünnter Salzsäure, Essigsäure und Alkohol durch Abdampfen entfernt. Das in der Kälte ausgeschiedene krystallinische Produkt wurde mit kaltem Wasser abgewaschen und nachher in heissem Wasser gelöst. Beim Lösen konnte man eine auffallend starke Schaumbildung beobachten. Es ist dies Verhalten ein Analogon zum Schäumen der gewöhnlichen Seifenlösungen, nur mit dem Unterschiede, dass man hier statt einer hochmolekularen Säure einer Palmitin- oder Ölsäure eine hochmolekulare Base im Molekül hat. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässrigen Lösung schied sich das salzsaure Salz krystallinisch ab und wurde durch wiederholtes Lösen in heissem Wasser und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt. Zur völligen Reinigung wurde die Substanz in Äther gelöst und durch Abkühlen in einer Kältemischung wieder ausgefällt. Die Krystalle wurden mit auf gleiche Weise gekühltem Äther gewaschen und im Vacuum getrocknet. Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1547 gr Substanz gaben 0,0703 gr Ag Cl entsprechend 11,2 $^0/_0$ Cl
berechnet für ($C_{19}H_{34}NCl$) 11,7 $^0/_0$ Cl.

Hierauf wurde mittels Platinchlorid die Verbindung $(C_{19}H_{34}NCl)_2PtCl_4$ dargestellt, indem zu dem in Alkohol gelösten Umdecylparatolylmethylaminchlorhydrat ein geringer Überschuss von Platinchlorid gesetzt wurde. Durch Ausfällen mit Wasser entstand

ein gelber krystallinischer Niederschlag, der im Wasser unlöslich, in Alkohol jedoch leicht löslich ist. Nach Auswaschen mit Wasser wurde eine Platinbestimmung ausgeführt, durch welche folgender Platingehalt ermittelt wurde.

0,1432 gr Substanz gaben 0,0280 gr Pt entsprechend

	19,5 % Pt
berechnet für $(C_{19}H_{34}NCl)_2PtCl_4$	20,2 % Pt.

Zur Abscheidung der freien Base

$$CH_3 . C_6H_4 . CH . NH_2 . C_{11}H_{23}$$

wurden 3 gr Undecylparatolylmethylaminchlorhydrat mit einem Überschuss von Kalilauge (1 : 2) im siedenden Wasserbade ½ Stunde erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Amin, welches flüssig geblieben war, mit Äther extrahirt und im Vacuum destillirt. Der Siedepunkt lag bei 213° unter 10 mm Druck. Das Destillat ist in Röhrchen eingeschmolzen bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, bei 0° erstarrt es krystallinisch. An der Luft wird das Amin, wahrscheinlich durch Kohlensäure-Aufnahme, fest. Bei einer Stickstoffbestimmung wurden aus:

0,2020 gr Substanz 9 ccm feuchter Stickstoff bei 22° und 755 mm Luftdruck erhalten entsprechend

	4,9 % N
berechnet für $C_{19}H_{33}N$	5,1 % N.

Eine Elementaranalyse führte zu den nachstehenden Werten:

0,1808 gr Substanz gaben 0,5483 gr CO_2 und 0,1940 gr H_2O entsprechend

	C	H
	82,7 %	11,9 %
berechnet für $C_{19}H_{33}N$	82,9 %	12,0 %.

3. Hexylparatolylketoxim.

$$\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 \\ C_6H_{13} \end{matrix} \Big\rangle C = NOH.$$

10 gr Hexylparatolylketon wurden in 50 gr Alkohol gelöst und mit einem Überschuss von 20 % salzsaurem Hydroxylamin und der notwendigen Menge geglühter Soda versetzt. Nun wurde während 48 Stunden zum Sieden erhitzt und schliesslich, nachdem die alkoholische Lösung von ausgeschiedenem Kochsalz befreit war, der Alkohol bis zur Hälfte abdestillirt. Da sich in diesem Falle beim Erkalten kein fester Körper abschied, wurde die Lösung in Wasser von 0° gegossen. Hierbei resultirte ein oben aufschwimmendes Öl, welches auch nach längerem Stehen nicht fest wurde und auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. In einer Kältemischung wurde das Öl zähflüssig. Wiederholte Versuche ergaben dasselbe Resultat. Dieser Umstand veranlasste, zunächst von einer weiteren Reinigung Abstand zu nehmen und die Identität dieses Körpers mit Hexylparatolylketoxim nur durch sein Reduktionsprodukt festzustellen. Es wurde daher das

Hexylparatolylmethylamin

$$\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 \\ C_6H_{13} \end{matrix} \Big\rangle CH . NH_2$$

dargestellt. 12 gr Hexylparatolylketoxim gelöst in 48 gr Alkohol wurden bei einer Temperatur von 50 bis 60° auf dem Wasserbade mit einem Überschuss von $2^1/_2$ procentigem Natriumamalgam (18 gr) unter

Zusatz von Eisessig in derselben Weise wie die beiden vorigen Oxime reduzirt. Nach Abdampfen von Essigsäure und Alkohol mit verdünnter Salzsäure schied sich beim Erkalten ein krystallinisches Produkt ab, welches nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser in heissem Wasser gelöst wurde. Die Substanz zeigte eine sehr grosse Zählöslichkeit und schäumte beim Lösen wie das Undecylparatolylmethylaminchlorhydrat. Nach dem Ausfällen mit Salzsäure wurde der abgeschiedene Krystallbrei nochmals in Wasser gelöst und wieder mit Salzsäure ausgefällt. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operationen konnte die Substanz völlig rein erhalten werden und krystallisirt dann aus Wasser in schönen farblosen Nadeln.

Eine Chlorbestimmung zeigte folgenden Chlorgehalt an:

0,1565 gr Substanz gaben 0,0920 gr Ag Cl entsprechend 14,3 % Cl

berechnet für $C_{14}H_{24}NCl$ 14,5 % Cl.

Dann wurde das Platinsalz von der Formel $(C_{14}H_{24}NCl)_2PtCl_4$ dadurch dargestellt, dass 1 gr salzsaures Amin in Alkohol gelöst und ein geringer Überschuss von alkoholischem Platinchlorid zugesetzt wurde. Durch direktes Ausfällen mit Wasser konnte jedoch hier das Platinsalz nicht fest erhalten werden. Deshalb wurde nur so viel Wasser zugesetzt, dass das Salz noch gelöst blieb, und der Alkohol im Vacuum unter gelindem Erwärmen verjagt. Hierauf krystallisirte das Platinsalz in gelbroten Nädelchen aus, die im Vacuum getrocknet wurden. Eine Platinbestimmung ergab aus:

0,2090 gr Substanz 0,0498 gr Pt entsprechend 23,8 % Pt

berechnet für $(C_{14}H_{24}NCl)_2PtCl_4$ 23,7 % Pt.

Wie schon bei den anderen angegebenen Aminen wurde auch hier die freie Base:

$$\begin{matrix} CH_3\,C_6\,H_4 \\ C_6\,H_{13} \end{matrix} \Big> CH\,.\,NH_2$$

durch Erhitzen von 1 gr salzsaurem Salz mit einem geringen Überschuss konzentrirter Kalilauge auf dem siedenden Wasserbade während einer halben Stunde erhalten.

Das flüssige Amin wurde in Äther aufgenommen und destillirt. Der Siedepunkt lag bei 150° unter einem Druck von 15 mm. Das Amin zeigte einen süsslich ammoniakalischen Geruch. An der Luft wurde es rasch fest, während es in einem Röhrchen eingeschmolzen bei — 18° noch nicht erstarrte.

Eine Stickstoffbestimmung ergab aus:

0,1226 gr Substanz 7,5 ccm feuchten Stickstoff, abgelesen bei 12° und 757 mm Luftdruck entsprechend

	6,9 % N
berechnet für $C_{14}\,H_{23}\,N$.	6,8 % N.

Eine Verbrennung ergab aus:

0,2006 gr Substanz 0,6021 gr CO_2 und 0,2060 gr H_2O entsprechend

	C	H
	81,8 %	11,3 %
berechnet für $C_{14}\,H_{23}\,N$	81,9 %	11,2 %.

4. Hexylphenylmethylamin.

$$\begin{matrix} C_6\,H_5 \\ C_6\,H_{13} \end{matrix} \Big> CH\,.\,NH_2$$

Das Hexylphenylmethylamin wurde durch Reduktion von Hexylphenylketoxim $C_6\,H_5\,.\,C\,N\,O\,H\,.\,C_6\,H_{13}$

dargestellt. Letzteres ist ein in Nadeln krystallisirender Körper, vom Schmelzpunkte 53° und wurde zur Zeit bereits von Auger aus Hexylphenylketon und Hydroxylaminchlorhydrat erhalten.

Zur Gewinnung des salzsauren Salzes von Hexylphenylmethylamin wurden 5 gr Hexylphenylketoxim in 20 gr Alkohol gelöst unter zeitweisem Zusatz von Eisessig allmählich mit 100 gr $2^1/_2$ procentigem Natriumamalgam versetzt und im Wasserbade auf 50 bis 60° erwärmt. Nach Schluss der Reaktion wurde vom Quecksilber abdekantirt und nach Verjagen von Essigsäure und Alkohol durch Abdampfen mit verdünnter Salzsäure, schied sich beim Erkalten das unreine salzsaure Salz des neugebildeten Amins als oben aufschwimmendes Öl ab. Dasselbe wurde durch Krystallisation aus Äther in einer Kältemischung gereinigt. Wie spätere Versuche zeigten, geschieht jedoch die Reinigung besser durch wiederholtes Lösen des Öles, welches hauptsächlich aus salzsaurem Amin besteht, in heissem Wasser und Ausfällen mit Salzsäure. Auf diese Weise wurde das Hexylphenylmethylaminchlorhydrat völlig rein erhalten und bildet bei langsamer Krystallisation schöne weisse Nadeln.

Eine Chlorbestimmung ergab aus:

0,1460 gr Substanz 0,0925 gr Ag Cl entsprechend 15,6 % Cl

berechnet für $C_{13}H_{22}NCl$ 15,6 % Cl.

Das Platindoppelsalz $(C_{13}H_{22}NCl)_2PtCl_4$ wurde aus 1 gr Hexylphenylmethylaminchlorhydrat gelöst in Alkohol durch Zusatz von überschüssigem alkoholischem Platinchlorid erhalten und wurde auf Zusatz von wenig Wasser durch Entfernen des Alkoholes an der Luftpumpe krystallisiert erhalten.

Eine Platinbestimmung ergab aus:

0,2265 gr Substanz 0,0548 gr Pt entsprechend

24,3 % Pt

berechnet für $(C_{13}H_{23}NCl)_2 PtCl_4$ 24,5 % Pt.

Aus dem salzsauren Salze wurde das freie Amin

$$\begin{matrix} C_6H_5 \diagdown \\ \end{matrix} CH.NH_2 \quad (C_6H_5)(C_6H_{13})CH.NH_2$$

durch Erhitzen von Hexylphenylmethylaminchlorhydrat mit einem geringen Überschuss konzentrirter Kalilauge (1 : 2) isolirt. Das flüssige Produkt wurde in Äther aufgenommen und im Vacuum destillirt. Der Siedepunkt lag unter 15 mm Druck bei 142°. Die Base, welche einen schwach ammoniakalischen Geruch zeigte, wurde in einem Röhrchen eingeschmolzen bei — 18° noch nicht fest. An der Luft erstarrte das Amin bald.

Eine Stickstoffbestimmung ergab aus:

0,1971 gr Substanz 13 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 758 mm Luftdruck, entsprechend

7,9 % N

berechnet für $C_{13}H_{21}N$ 7,3 % N.

Eine Elementaranalyse führte zu nachstehenden Werten:

0,1805 gr Substanz gaben 0,5425 gr CO_2 und 0,1800 gr H_2O entsprechend

	C	H
	81,9 %	11,1 %
berechnet für $C_{13}H_{21}N$	81,6 %	10,9 %.

Zum Schlusse erlaube ich mir, die neu erhaltenen Oxime und Amine in tabellarischer Übersicht nochmals anzuführen.

	Schmelz-punkt	Siede-punkt		Schmelz-punkt bei Luft-abschluss	Siedepunkt unter vermindertem Druck
1) $CH_3 . C_6 H_4 \rangle C = NOH$, $C_{15} H_{31}$ Pentadecylparatolylketoxim	60°	Zersetzen sich beim Destilliren.	$CH_3 . C_6 H_4 \rangle CH NH_2$, $C_{15} H_{31}$ Pentadecylparatolylmethylamin	41°	258° 15 mm
2) $CH_3 . C_6 H_4 \rangle C = NOH$, $C_{11} H_{23}$ Undecylparatolylketoxim	45°		$CH_3 C_6 H_4 \rangle CH . NH_2$, $C_{11} H_{23}$ Undecylparatolylmethylamin	0°	213° 10 mm
3) $CH_3 . C_6 H_4 \rangle C = NOH$, $C_6 H_{13}$ Hexylparatolylketoxim	flüssig		$CH_3 . C_6 H_4 \rangle CH . NH_2$, $C_6 H_{13}$ Hexylparatolylmethylamin	Bei — 18° nicht fest	154° 15 mm
4) $C_6 H_5 \rangle C = NOH$, $C_6 H_{13}$ Hexylphenylketoxim	53°		$C_6 H_5 \rangle CH . NH_2$, $C_6 H_{13}$ Hexylphenylmethylamin	Bei — 18° nicht fest	142° C. 15 mm